

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

17548 U.S. PTO  
10/765840  
012904

In re Application of :

Denis UZIO et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : January 29, 2004

For : PARTIALLY COKED CATALYSTS THAT CAN BE  
USED IN THE HYDROTREATMENT OF FRACTIONS  
THAT CONTAIN SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS AND OLEFINS

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

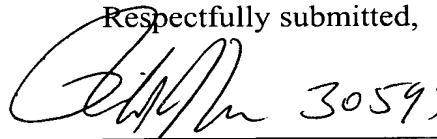
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

| COUNTRY | APPLICATION NO. | FILING DATE      |
|---------|-----------------|------------------|
| France  | 0301026         | January 29, 2003 |
|         |                 |                  |

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is  
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to  
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2118

Date: January 29, 2004  
K:\PET\2118\Submission of Priority Documents.doc





# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **08 OCT. 2003**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75300 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 010801

|   |  |  |      |
|---|--|--|------|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE <b>29 JAN. 2003</b><br>LIEU <b>99</b><br>N° D'ENREGISTREMENT<br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI<br>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE<br>PAR L'INPI <b>29 JAN 2003</b><br><b>Vos références pour ce dossier</b><br>(facultatif) PC/CS |  | <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b><br>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE<br>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE<br>Direction Propriété Industrielle<br>1 et 4 avenue Bois Préau<br>92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX |      |
| <b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>  |  | <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie   |      |
| <b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>   |  | <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>  |      |
| Demande de brevet   |  | <input checked="" type="checkbox"/>  |      |
| Demande de certificat d'utilité   |  | <input type="checkbox"/>   |      |
| Demande divisionnaire   |  | <input type="checkbox"/>   |      |
| Demande de brevet initiale<br>ou demande de certificat d'utilité initiale   |  | N°   | Date |
| Transformation d'une demande de brevet européen   |  | N°   | Date |
| <b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b><br>CATALYSEURS PARTIELLEMENT COKES UTILISABLES DANS L'HYDROTRAITEMENT DES COUPES,<br>CONTENANT DES COMPOSES SOUFRES ET DES OLEFINES   |  |  |      |
| <b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b><br><b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b><br><b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b><br><b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>  |  | Pays ou organisation<br>Date<br>Pays ou organisation<br>Date<br>Pays ou organisation<br>Date<br><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»                                 |      |
| <b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>   |  | <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique   |      |
| Nom ou dénomination sociale   |  | INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE   |      |
| Prénoms   |  |  |      |
| Forme juridique   |  | Organisme Professionnel  |      |
| N° SIREN  |  |  |      |
| Code APE-NAF  |  |  |      |
| Domicile ou siège   |  | 1 et 4 avenue Bois Préau   |      |
| Rue   |  |  |      |
| Code postal et ville  |  | 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX  |      |
| Pays  |  | FRANCE   |      |
| Nationalité   |  | FRANCAISE  |      |
| N° de téléphone (facultatif)  |  | 01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03   |      |
| Adresse électronique (facultatif)   |  |  |      |
| <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»   |  |  |      |

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

**BR2**

|  |                      |  |  |
|--|----------------------|--|--|
| REMISE DES PIÈCES<br>DATE <b>29 JAN. 2003</b><br>UEU <b>99</b><br>N° D'ENREGISTREMENT <b>0301026</b><br>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI |                      | Réservé à l'INPI   |  |
| <b>Vos références pour ce dossier :</b><br><i>(facultatif)</i>   |                      | PC/CS  |  |
| <b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>   |                      |  |  |
| Nom  |                      |  |  |
| Prénom   |                      |  |  |
| Cabinet ou Société   |                      |  |  |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel  |                      |  |  |
| Adresse  | Rue                  |  |  |
|  | Code postal et ville |  |  |
|  | Pays                 |  |  |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i>  |                      |  |  |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i>  |                      |  |  |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i>   |                      |  |  |
| <b>7 INVENTEUR (S)</b>   |                      | Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques   |  |
| Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes  |                      | <input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)  |  |
| <b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>  |                      | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)   |  |
| Établissement immédiat ou établissement différé  |                      | <input checked="" type="checkbox"/><br><input type="checkbox"/>  |  |
| Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>   |                      | Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt<br><input type="checkbox"/> Oui<br><input checked="" type="checkbox"/> Non  |  |
| <b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>  |                      | Uniquement pour les personnes physiques<br><input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i><br><input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i> |  |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes  |                      |  |  |
| <b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b><br>(Nom et qualité du signataire)  |                      | INSTITUT FRANÇAIS DU DÉTROLE<br>Département Brevets<br><br>Alfred ELMALEH<br>Chef du Département   |  |
|  |                      | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI<br>M. MARTIN  |  |

La présente invention relève du domaine des hydrotraitements ou, plus précisément, de l'hydrosulfurage ou de l'hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées contenant des composés soufrés et des oléfines. L'invention relève, en particulier, du domaine des catalyseurs mis en œuvre dans ces procédés d'hydrotraitement, d'hydrosulfurage ou d'hydrodésulfuration.

Les coupes essences, et plus particulièrement les essences issues du craquage catalytique (FCC), peuvent comporter, par exemple, approximativement de 20 à 40 % en poids de composés oléfiniques, de 30 à 60 % en poids de composés aromatiques et de 20 à 50 % en poids de composés saturés de type paraffines ou naphthènes. Parmi les composés oléfiniques, les oléfines ramifiées sont majoritaires par rapport aux oléfines linéaires et cycliques. Ces essences contiennent également des traces de composés hautement insaturés de type dioléfiniques qui sont susceptibles de désactiver les catalyseurs par formation de gommages.

Le brevet EP 0 685 552 décrit un procédé permettant d'hydrogéner sélectivement les dioléfiniques, c'est à dire sans transformer les oléfines, avant d'effectuer l'hydrotraitement pour l'élimination du soufre.

Les essences de craquage catalytique, qui peuvent représenter de 30 à 50 % du pool essence, comportent généralement des teneurs en oléfines et en soufre élevées. Le soufre présent dans les essences reformulées est imputable, à près de 90 %, à l'essence de craquage catalytique. La désulfuration ou l'hydrodésulfuration des essences, et principalement des essences de FCC, est donc d'une importance évidente.

L'hydrodésulfuration des essences de craquage catalytique, lorsqu'elle est réalisée dans des conditions classiques connues de l'homme du métier, permet de réduire la teneur en soufre. Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur d'entraîner une chute très importante de l'indice d'octane, en raison de la saturation de l'ensemble des oléfines au cours de l'hydrotraitement.

Le brevet américain US 5,318,690 propose un procédé consistant à fractionner l'essence, à adoucir la fraction légère et à hydrotraiter la fraction lourde sur un catalyseur conventionnel puis, à la traiter sur une zéolithe ZSM5 pour retrouver le niveau de l'indice d'octane initial. Ce procédé permet de désulfurer profondément les essences de FCC tout en maintenant l'indice d'octane à un niveau élevé.

D'autres développements sont orientés vers la recherche d'un système catalytique intrinsèquement sélectif. D'une façon générale, les catalyseurs utilisés pour ce type d'application sont des catalyseurs de type sulfure contenant un élément du

groupe VIB (Cr, Mo, W) et un élément du groupe VIII (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Ni, Pt).

Le brevet européen EP 0 745 660 propose une méthode de désulfuration d'essences provenant d'un craquage catalytique comprenant le pré-traitement d'un catalyseur pour déposer entre 3 % et 10 % en poids de carbone, ledit carbone ayant un rapport atomique C/H qui n'est pas supérieur à 0,7. Cette méthode permet d'améliorer les performances catalytiques en terme de stabilité.

Un objet de la présente invention est de fournir un catalyseur permettant de réduire la teneur en soufre de la charge et de réduire la saturation des oléfines de manière à maintenir l'indice d'octane à un niveau élevé. On vise ainsi à produire des essences reformulées répondant aux nouvelles normes d'environnement. Ces normes nécessitent notamment que l'on diminue faiblement la concentration en oléfines afin de conserver un indice d'octane élevé, mais également que l'on diminue de façon importante la teneur en soufre. Ainsi, les normes environnementales en vigueur et futures contraignent les raffineurs à abaisser la teneur en soufre dans les essences à des valeurs inférieures ou au plus égales à 50 ppm en 2003 et, à 10 ppm au-delà de 2005. Ces normes concernent la teneur totale en soufre mais également la nature des composés soufrés tels que les mercaptans.

Un autre objet de l'invention est d'augmenter la sélectivité  $K(\text{HDS})/K(\text{HDO})$ , c'est-à-dire la sélectivité exprimée sous la forme du rapport entre les constantes de vitesse de transformation des composés soufré en  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_{\text{HDS}}$ ) et la constante de vitesse d'hydrogénation des oléfines ( $K_{\text{HDO}}$ ), celle-ci étant définie comme étant le rapport entre une constante de vitesse réactionnelle correspondant aux réactions d'hydrodésulfuration et une constante de vitesse réactionnelle correspondant aux réactions d'hydrogénation des oléfines. Cette sélectivité doit être augmentée tout en maintenant un bon niveau d'activité.

Il a été trouvé un catalyseur pour l'hydrodésulfuration sélective de charges hydrocarbonées comportant des composés soufrés et des oléfines permettant de réaliser les objets précédemment évoqués. Le catalyseur selon l'invention comprend un support choisi parmi les oxydes réfractaires, au moins un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux des groupes VI et VIII de la classification périodique des éléments et du carbone, la teneur en carbone étant inférieure ou égale à 2,8 % en poids.

L'invention porte également sur une méthode de fabrication du catalyseur décrit ci-dessus, ainsi que sur un procédé mettant en œuvre ce catalyseur pour



l'hydrodésulfuration sélective de charges hydrocarbonées contenant des composés soufrés et des oléfines.

Un avantage de l'invention est de fournir un catalyseur permettant de réduire la teneur en soufre d'une charge hydrocarbonée, et ceci sans perte de rendement en essence et en minimisant la diminution de l'indice d'octane.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un catalyseur utilisable dans tout procédé capable de désulfurer des charges hydrocarbonées.

Selon la présente invention, le catalyseur présente une teneur en carbone inférieure ou égale à 2,8 % en poids, exprimée en % en poids par rapport à la masse totale du catalyseur. La présence de carbone en faible quantité, c'est à dire avec une teneur inférieure ou égale à 2,8 % en poids, permet d'améliorer la sélectivité HDS/HDO des catalyseurs.

La teneur en carbone est, de préférence comprise entre 0,5 et 2,6 % en poids, de manière plus préférée entre 1 et 2,6 % en poids.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le catalyseur comprend un support qui est choisi parmi les oxydes réfractaires. Le support est généralement un solide poreux choisi dans la famille des alumines de transition, des silices, des silice-alumines ou encore des oxydes de titane ou de magnésium utilisés seul ou en mélange avec l'alumine ou la silice alumine. Le support préféré est l'alumine qui peut être préparée à partir de tout type de précurseurs et outils de mise en forme connus de l'homme de métier.

Selon un mode avantageux de l'invention, la surface spécifique du support est de préférence inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g, de manière plus préférée inférieure à 180 m<sup>2</sup>/g et, de manière encore plus préférée inférieure à 150 m<sup>2</sup>/g.

La surface spécifique peut être déterminée par la méthode proposée par Brunauer, Emmet et Teller utilisant l'adsorption physique d'Azote à 77K [S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, (Journal de la société Américaine de Chimie, J. Am. Chem. Soc.) volume 60 (1938) page 309].

La combinaison des deux propriétés du catalyseur constituées par une teneur en carbone supérieure à 0,5 % en poids et inférieure à 2,8 % en poids, et une surface spécifique du support inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g conduit à une amélioration encore plus marquée de la sélectivité [KHDS/HDO] des catalyseurs. Ceci peut être lié au fait que le gain apporté par une quantité donnée de carbone est fonction de la surface spécifique du support.

Ainsi, pour des supports ayant une surface spécifique élevée, c'est à dire supérieure à 200 m<sup>2</sup>/g, et ayant une teneur en carbone inférieure à 2,8 %, l'effet sur les performances du catalyseur est moins marqué. Au contraire, pour des supports ayant une surface spécifique inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g, cet effet est beaucoup plus significatif.

Une autre raison pour laquelle il est avantageux d'utiliser des supports ayant une faible surface spécifique provient du fait que cette surface est susceptible de participer à l'activation et à la migration vers des sites catalytiques des molécules hydrocarbonées, notamment oléfiniques. Une interprétation possible des gains de sélectivité enregistrés serait donc que la minimisation de ce processus d'activation permette de limiter les réactions mettant en jeu des composés oléfiniques, à savoir l'hydrogénation par addition d'hydrogène (qui est pénalisante pour le maintien de l'indice d'octane) et le cas échéant, la recombinaison avec le sulfure d'hydrogène (qui est pénalisante pour la désulfuration). L'utilisation de support ayant une faible surface spécifique permettrait ainsi d'augmenter le facteur de sélectivité [KHDS/HDO], autrement dit de limiter la saturation des oléfines pour un même taux d'élimination des composés soufrés organiques.

Selon la présente invention, le catalyseur comprend au moins un métal du groupe VI et/ou au moins un métal du groupe VIII. Le métal du groupe VI est généralement sélectionné dans le groupe constitué par la molybdène et le tungstène et le métal du groupe VIII est généralement sélectionné dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt.

Par exemple, le catalyseur peut comprendre, dans un cas, du cobalt et du molybdène ou, dans un autre cas, du nickel.

La présente invention porte également sur une méthode de fabrication de catalyseurs, pour l'hydrodésulfuration sélective de charges hydrocarbonées comportant des composés soufrés et des oléfines, comprenant :

- une étape d'imprégnation des métaux du groupes VI et/ou VIII sur un support,
- une étape d'activation, et
- une étape de dépôt de carbone par mise en contact avec au moins un composé hydrocarboné, de manière à déposer une quantité de carbone inférieure ou égale à 2,8 % en poids par rapport à la masse de catalyseur.

L'étape d'imprégnation peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier. On peut, par exemple, utiliser une méthode d'imprégnation à sec.

Selon la méthode de fabrication de catalyseur de l'invention, le support est soumis à une étape d'activation. Cette étape d'activation peut être réalisée après

l'imprégnation des éléments sur le support et éventuellement après la mise en forme du catalyseur. Cette étape d'activation a généralement pour but de transformer les précurseurs moléculaires des éléments en phase partiellement oxydée. Il s'agit dans ce cas d'un traitement oxydant, mais une réduction directe peut également être effectuée.

Lors de l'étape d'activation, le catalyseur est généralement mis sous une forme sulfurée obtenue après un traitement en température, par mise en contact avec un composé organique soufré décomposable et générateur de sulfure d'hydrogène. Alternativement, le catalyseur peut être directement mis en contact avec un flux gazeux de sulfure d'hydrogène.

De préférence, l'étape d'activation est une étape de sulfuration réalisée par mise en contact avec un gaz comprenant de l'hydrogène et du sulfure d'hydrogène.

Les conditions opératoires préférées de l'étape d'activation peuvent être :

- une température finale comprise entre 200 et 900°C, de préférence entre 200 et 500°C, de manière plus préférée entre 250 et 450°C,
- une pression comprise entre 0,1 et 3 MPa, de préférence entre 0,1 et 2 MPa, de manière plus préférée entre 0,1 et 1,5 MPa,
- un pourcentage volumique de sulfure d'hydrogène dans le gaz d'activation allant de 5 à 100 %, de préférence de 5 à 50 %, de manière plus préférée de 5 à 30 %.
- un débit de gaz d'activation allant de 1 à 30, de préférence de 1 à 20, de manière plus préférée de 1 à 10 l/h/g de catalyseur.

Cette étape peut être réalisée in situ ou ex situ, c'est à dire à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur utilisé pour l'hydrodésulfuration.

Selon la méthode de fabrication du catalyseur de l'invention le support seul, ou éventuellement le support déjà imprégné et/ou activé, est soumis à une étape de dépôt de carbone dans laquelle on met en contact le support seul, ou éventuellement le support déjà imprégné et/ou activé, avec un flux liquide ou gazeux comprenant au moins un composé hydrocarboné en proportion plus ou moins importante dans ledit flux selon la teneur en carbone désirée. On peut également faire varier la teneur en carbone dudit catalyseur en faisant varier la durée de l'étape de dépôt de carbone.

Les composés hydrocarbonés peuvent être des oléfines, des naphthènes ou des aromatiques, éventuellement des paraffines.

Le dépôt de carbone peut être réalisé avant, pendant ou après l'étape d'activation précédemment décrite.

De préférence, l'étape de dépôt de carbone est réalisée pendant l'étape d'activation précédemment décrite. Dans ce cas, l'ajout du ou des composés hydrocarbonés peut se faire au moment de l'injection du composé soufré. Il est également possible de choisir un composé de la famille des polysulfures contenant à la fois les éléments soufre et carbone.

Selon un mode alternatif, l'étape de dépôt de carbone peut être réalisée en même temps que l'imprégnation des métaux du groupes VI et/ou VIII, en déposant un précurseur contenant du carbone au moment de l'imprégnation des métaux du groupes VI et/ou VIII. Dans ce cas, l'étape d'activation doit généralement être adaptée pour permettre la sulfuration du catalyseur tout en conservant la teneur souhaitée en carbone à la surface dudit catalyseur.

Le précurseur contenant du carbone peut être, par exemple, un acide alpha alcool tel que l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide tartrique ou l'acide glycolique. De préférence, ce précurseur contenant du carbone est de l'acide citrique.

La méthode de fabrication de catalyseur peut, en outre, comprendre:

- une étape de mise en forme,
- une étape de séchage, et
- une étape de calcination.

Ces étapes de mise en forme, de séchage et de calcination peuvent être réalisées par toute méthode connue de l'homme du métier.

La présente invention porte également sur un procédé, pour l'hydrodésulfuration sélective de charges comportant des composés soufrés et des oléfines, utilisant le catalyseur décrit ci-dessus.

La charge est généralement une coupe essence comportant du soufre telle que, par exemple, une coupe issue d'une unité de cokéfaction (coking), de viscoréduction (visbreaking), de vapocraquage ou de craquage catalytique (FCC).

De préférence, la charge comporte une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique s'étendant typiquement des hydrocarbures à 5 atomes de carbones jusqu'à des composés ayant un point d'ébullition d'environ 250°C. Cette essence peut éventuellement comprendre une fraction significative d'essence provenant d'autres procédés de production telle que la distillation atmosphérique (essence straight run) ou de procédés de conversion (essence de coker ou de vapocraquage).

Les conditions opératoires permettant une hydrodésulfuration sélective des essences de FCC sont une température comprise entre 200 et 400°C,

préférentiellement entre 250 et 350°C, une pression totale comprise entre 0,5 et 3 bar et plus préférentiellement entre 1 et 2,5 MPa avec un ratio volumique entre l'hydrogène et les hydrocarbures compris entre 50 et 600 litres/litre, de préférence entre 100 et 400 litres/litre.

5

### Exemple 1

Le catalyseur selon l'invention est préparé par imprégnation à sec d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt. Le support est une alumine delta de 130 m<sup>2</sup>/g de volume poreux total égal à 1,04 cc/g. Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air à 500°C. Avant test, les catalyseurs subissent un traitement en température et sous flux d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène destiné à transformer les phases oxydes en phases totalement sulfurées. Un composé hydrocarboné, en l'occurrence du cyclohexène (3% vol.), a été rajouté au flux gazeux afin de déposer du carbone. Cette étape de sulfuration est réalisée avec un palier à 400°C, sous un flux contenant 15 % en volume de sulfure d'hydrogène dilué dans l'hydrogène, la durée du palier à 400°C étant choisi en fonction de la teneur en carbone à déposer. Les catalyseurs finaux contiennent 3,03 % poids de cobalt et 10,1% de molybdène, exprimés sous leur forme oxyde (CoO et MoO<sub>3</sub> respectivement). Les autres caractéristiques des catalyseurs préparés selon l'invention sont rassemblées dans le tableau 1. Un mélange synthétique comportant 30 % en poids de toluène, 1000 ppm de soufre sous la forme de Me<sub>3</sub>-thiophène, 10 % en poids d'oléfines sous la forme de 2-3 diméthylbutène-2, dilué dans du n-heptane, est traité de manière à effectuer la décomposition des composés organiques du soufre. La réaction est effectuée à une température de 240°C dans un réacteur de type lit traversé dans les conditions suivantes : P=2 MPa, H<sub>2</sub>/HC=300 litres/litre de charge, VVH=8 h<sup>-1</sup>. Dans tous les cas, l'analyse des composés soufrés organiques résiduels se fait après élimination du sulfure d'hydrogène issu de la décomposition. Les effluents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse pour la détermination des concentrations en hydrocarbures et par la méthode décrite par la norme NF M 07075 pour la détermination du soufre total. Les résultats (tableau 1) sont exprimés en terme de sélectivité définie par le rapport de constante de vitesse K<sub>HDS</sub>/ K<sub>HDO</sub> en supposant un ordre 1 par rapport aux composés soufrés pour la réaction d'HDS et un ordre 0 par rapport aux oléfines pour la réaction d'HDO. Ces rapports sont exprimés en relatif par rapport au catalyseur 1 sans carbone.

Tableau 1 : Caractéristiques et performances catalytiques.

|              | % pds C<br>(*) | % pds<br>CoO<br>(**) | % pds<br>MoO <sub>3</sub><br>(**) | Constante<br>d'activité K <sub>HDS</sub> | Sélectivité<br>K <sub>HDS</sub> / K <sub>HDO</sub> |
|--------------|----------------|----------------------|-----------------------------------|--|--|
| catalyseur 1 | 0              | 3,3                  | 10,1                              | 1  | 1  |
| catalyseur 2 | 0,7            | 3,3                  | 10,1                              | 1,02                                     | 1,06   |
| catalyseur 3 | 1,9            | 3,3                  | 10,1                              | 1,05                                     | 1,18   |
| catalyseur 4 | 2,4            | 3,3                  | 10,1                              | 1,07                                     | 1,20   |
| catalyseur 5 | 2,6            | 3,3                  | 10,1                              | 1,01                                     | 1,08   |
| catalyseur 6 | 2,8            | 3,3                  | 10,1                              | 1,02                                     | 1,06   |
| catalyseur 7 | 3,0            | 3,3                  | 10,1                              | 0,97                                     | 1,05   |
| catalyseur 8 | 6              | 3,3                  | 10,1                              | 0,82                                     | 1,03   |

\* : mesuré avant test catalytique

\*\* : mesuré après calcination

Il apparaît donc que pour des activités hydrodésulfurantes voisines, la saturation des oléfines est inférieure (HDO) pour les catalyseurs contenant du carbone. Des teneurs en carbone trop importantes induisent une perte d'activité en hydrodésulfuration conséquente sans augmenter significativement la sélectivité.

### Exemple 2

Cet exemple présente le cas de catalyseurs à base de nickel supporté sur alumine. Les catalyseurs sont préparés par imprégnation à sec d'une solution de nitrate de nickel suivie d'un séchage et d'une calcination sous air en température. L'étape d'activation est identique à celle présentée dans l'exemple 1, soit un traitement en température sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/cyclohexène (3 % volume) pour les catalyseurs 10 et 11, et sous H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S pour le catalyseur 9. La réaction test et les conditions des essais sont identiques à celles utilisées dans l'exemple 1. Les caractéristiques de ces solides ainsi que leurs performances en hydrodésulfuration sélective sont résumées dans le tableau 2. Les résultats sont exprimés en relatif par rapport au catalyseur 9 sans carbone.

Tableau 2 : Caractéristiques et propriétés catalytiques.

|               | % pds C<br>(*) | % pds<br>NiO | S BET<br>du support m <sup>2</sup> /g | Constante<br>d'activité K <sub>HDS</sub> | Sélectivité<br>K <sub>HDS</sub> /K <sub>HDO</sub> |
|---------------|----------------|--------------|---------------------------------------|--|---|
| Catalyseur 9  | 0              | 18           | 130                                   | 1  | 1   |
| Catalyseur 10 | 0,9            | 18           | 130                                   | 1,03                                     | 1,28  |
| Catalyseur 11 | 5              | 18           | 130                                   | 0,92                                     | 1,10  |

\* : mesuré avant test catalytique

5

La sélectivité est supérieure pour les catalyseurs 10 et 11 préalablement coké. Cependant, on note que le catalyseur 11 ne présente pas des performances intéressantes en terme d'activité en hydrodésulfuration. Le dépôt d'une quantité de carbone correspondant à moins de 3 % en poids du catalyseur a donc un effet

10

### Exemple 3

Dans cet exemple sont comparés des catalyseurs à base de CoMo/alumine, présentant le même taux de carbone, proche de 1% en poids, mais des surfaces spécifiques différentes (respectivement 130 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur 2 suivant l'invention et 220 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur 10 comparatif). Les conditions opératoires de préparation des catalyseurs de cet exemple sont identiques à celles de l'exemple 1.

15

Les caractéristiques de ces solides ainsi que leurs performances en hydrodésulfuration sélective sont résumées dans le tableau 3. Le catalyseur 2 est pris comme catalyseur de référence.

20

Tableau 3 : Caractéristiques et propriétés catalytiques.

|               | % pds C<br>(*) | % pds<br>CoO<br>(**) | % pds<br>MoO <sub>3</sub><br>(**) | S <sub>BET</sub> du<br>support m <sup>2</sup> /g | Constante<br>d'activité K <sub>HDS</sub> | Sélectivité<br>K <sub>HDS</sub> /K <sub>HDO</sub> |
|---------------|----------------|----------------------|-----------------------------------|--|--|---|
| Catalyseur 2  | 0,7            | 3,3                  | 10,1                              | 130  | 1  | 1   |
| Catalyseur 12 | 0,7            | 3,3                  | 10,1                              | 50   | 0,95                                     | 1,12  |
| Catalyseur 13 | 0,7            | 3,3                  | 10,1                              | 190  | 1,01                                     | 0,95  |
| Catalyseur 14 | 0,9            | 3,3                  | 10,1                              | 220  | 1,01                                     | 0,87  |

\* : mesuré avant test catalytique

\*\* : mesuré après calcination

5

Pour le catalyseur 14 ayant une surface spécifique de 220 m<sup>2</sup>/g, la même teneur en carbone déposée conduit à une sélectivité inférieure aux catalyseurs 2, 12 et 13 ayant une surface spécifique plus faible.

10 Exemple 4

Le catalyseur 15 selon l'invention est préparé par imprégnation à sec d'une solution constituée d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> en présence d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'hydroxyde de Cobalt Co(OH)<sub>2</sub> et d'acide citrique avec ratio 1,5 mole d'acide citrique/mole molybdène.

15 Le catalyseur est ensuite séché et calciné sous air et sulfuré sous un mélange gazeux H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Le catalyseur 16 selon l'invention est préparé en ajoutant l'acide citrique (ratio 1,5 mole d'acide citrique/mole molybdène) après une étape de coimprégnation d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt et de calcination sous air. Le catalyseur est finalement sulfuré sous un mélange gazeux H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Les

20 caractéristiques de ces solides ainsi que leurs performances en hydrodésulfuration sélective sont résumées dans le tableau 4. Les performances sont exprimées en relatif par rapport au catalyseur 1 pris comme référence.



Tableau 4 : Caractéristiques et propriétés catalytiques.

|               | % pds C<br>(*) | % pds<br>CoO<br>(**) | % pds<br>MoO <sub>3</sub><br>(**) | S BET du<br>support m <sup>2</sup> /g | Constante<br>d'activité K <sub>HDS</sub> | Sélectivité<br>K <sub>HDS</sub> /K <sub>HDO</sub> |
|---------------|----------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| Catalyseur 1  | 0              | 3,3                  | 10,1                              | 130                                   | 1  | 1   |
| Catalyseur 15 | 2,1            | 3,5                  | 10,2                              | 130                                   | 1,03                                     | 1,20  |
| Catalyseur 16 | 2,1            | 3,4                  | 10,1                              | 130                                   | 0,98                                     | 1,20  |

\* : mesuré avant test catalytique.

\*\* : mesuré après calcination

5

Ce mode de dépôt du carbone conduit donc à des résultats similaires au mode de dépôt utilisé dans les exemples précédents et peut donc être utilisé préférentiellement au choix de l'homme de métier.

## REVENDECATIONS

1. Catalyseur, pour l'hydrodésulfuration sélective de charges hydrocarbonées comportant des composés soufrés et des oléfines, comprenant un support choisi parmi  
5 les oxydes réfractaires, au moins un métal choisi dans le groupe constitué par les métaux des groupes VI et VIII de la classification périodique des éléments et du carbone, caractérisé en ce que la teneur en carbone est inférieure ou égale à 2,8 % en poids.
- 10 2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en carbone est comprise entre 0,5 et 2,6 % en poids.
3. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la surface spécifique du support est inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g.
- 15 4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal du groupe VI est sélectionné dans le groupe constitué par le molybdène et le tungstène et le métal du groupe VIII est sélectionné dans le groupe constitué par le nickel et le cobalt.
- 20 5. Méthode de fabrication de catalyseurs, pour l'hydrodésulfuration sélective de charges hydrocarbonées comportant des composés soufrés et des oléfines, comprenant :
  - une étape d'imprégnation des métaux des groupes VI et/ou VIII sur un support,
  - 25 - une étape d'activation, et
  - une étape de dépôt de carbone par mise en contact avec au moins un composé hydrocarboné, de manière à déposer une quantité de carbone inférieure ou égale à 2,8 % en poids par rapport à la masse de catalyseur.
- 30 6. Méthode selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'étape d'activation est une étape de sulfuration réalisée par mise en contact avec un gaz comprenant de l'hydrogène et du sulfure d'hydrogène.
- 35 7. Méthode selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que l'étape de dépôt de carbone est réalisée pendant l'étape d'activation.

8. Méthode selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que l'étape de dépôt de carbone est réalisée en même temps que l'imprégnation des métaux du groupes VI et/ou VIII, en déposant un précurseur contenant du carbone au moment de l'imprégnation des métaux du groupes VI et/ou VIII.
9. Procédé, pour l'hydrodésulfuration sélective de charges comportant des composés soufrés et des oléfines, utilisant le catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou le catalyseur obtenu à partir de la méthode selon l'une quelconque des revendications 5 à 8.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la charge comporte une coupe essence issue d'une unité de craquage catalytique s'étendant typiquement des hydrocarbures à 5 atomes de carbones jusqu'à des composés ayant un point d'ébullition d'environ 250°C.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11235\*03
**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601



|   |       |
|---|-------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | PC/CS |
|---|-------|

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | 0301026 |
|------------------------------|---------|

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)CATALYSEURS PARTIELLEMENT COKES UTILISABLES DANS L'HYDROTRAITEMENT DES COUPES  
CONTENANT DES COMPOSES SOUFRES ET DES OLEFINES**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

|                                     |                      |                                  |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------------------|
| <b>1</b>                            | Nom                  | UZIO                             |
|                                     | Prénoms              | Denis                            |
| Adresse                             | Rue                  | 4 Square Saint Germain           |
|                                     | Code postal et ville | 718160 MARLY LE ROI, FRANCE      |
| Société d'appartenance (facultatif) |                      |                                  |
| <b>2</b>                            | Nom                  | MARCHAL-GEORGE                   |
|                                     | Prénoms              | Nathalie                         |
| Adresse                             | Rue                  | 12 route du Millénaire           |
|                                     | Code postal et ville | 619230 SAINT GENIS LAVAL, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif) |                      |                                  |
| <b>3</b>                            | Nom                  | BOUCHY                           |
|                                     | Prénoms              | Christophe                       |
| Adresse                             | Rue                  | 17 Square Ronsard, bât. 1        |
|                                     | Code postal et ville | 912500 RUEIL-MALMAISON, FRANCE   |
| Société d'appartenance (facultatif) |                      |                                  |

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
 (Nom et qualité du signataire)

 INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE  
 Département Brevets


  
Ahmed ELMALEH  
 Chef du Département

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

D8 113 @ W / 270601



|  |                      |   |
|--|----------------------|---|
| <b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>   |                      | PC/CS                                     |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>  |                      | 0301026                                   |
| <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)<br>CATALYSEURS PARTIELLEMENT COKES UTILISABLES DANS L'HYDROTRAITEMENT DES COUPES<br>CONTENANT DES COMPOSES SOUFRES ET DES OLEFINES |                      |   |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b><br>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  |                      |   |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>   |                      |   |
| <b>1</b>   | Nom                  | PICARD                                    |
|  | Prénoms              | Florent                                   |
| Adresse  | Rue                  | 30 Avenue du Champ de Mars                |
|  | Code postal et ville | 161931610 SAINT SYMPHORIEN D'OZON, FRANCE |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |   |
| <b>2</b>   | Nom                  |   |
|  | Prénoms              |   |
| Adresse  | Rue                  |   |
|  | Code postal et ville |   |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |   |
| <b>3</b>   | Nom                  |   |
|  | Prénoms              |   |
| Adresse  | Rue                  |   |
|  | Code postal et ville |   |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |   |
| S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.  |                      |   |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b><br><b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b><br><b>OU DU MANDATAIRE</b><br><b>(Nom et qualité du signataire)</b>  |                      |   |
| INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE<br>Département Brevets<br><br><b>Ahmed ELMALEH</b><br>Chef du Département   |                      |   |

